

Izravno kiseljenje mlijeka glukono-delta-laktonom

Lj. Kršev i Lj. Tratnik

Autorski pregled — Author's review

UDK: 637.136.5

Mlijeko je prirodna, ali po sastavu promjenjiva hranjiva podloga što bitno utječe na rast i aktivnost u mlijeku prisutne mlječne flore ili dodane mikrobnog starter-kulture (Kršev i sur., 1990.). Zbog toga je proizvodnja fermentiranih mlječnih proizvoda i pri optimalnim uvjetima proizvodnje veoma nepredvidiva. Vrlo često u proizvodnji fermentiranih mlječnih proizvoda i sira uočava se ne samo produženo vrijeme kiseljenja mlijeka već ponekad i izostanak koagulacije mlijeka (Kršev, 1986.). Također se, kao značajan problem u korištenju mikrobnih starter-kultura, pri proizvodnji fermentiranih mlijeka i sireva, pojavljuje mogućnost negativnog djelovanja bakteriofaga ili poteškoće u fermentaciji mlijeka zbog eventualne prisutnosti antibiotika u mlijeku. Isto tako, upotreba mikrobnih starter-kultura podrazumijeva i posebne zahtjeve na laboratorije u proizvodnim pogonima, tj. laboratoriji moraju biti opremljeni odabranom opremom i imati uvježbanu radnu snagu kako bi proizveli starter-kulture ujednačene poželjne kakvoće i aktivnosti. (Prospekt tvrtke »Magis«, a i b).

Kako samo jedna od navedenih mogućnosti može nepovoljno utjecati na proces koagulacije mlijeka, u praksi se sve češće (Harwalkar i sur., 1977.; Anon, 1989.; Kim i Kinsella, 1989.; Serpelloni i sur., 1990.; Kršev, 1990. i 1991.) za pripremu koaguluma koristi izravno (a ne posredstvom starter-kultura) kiseljenje mlijeka.

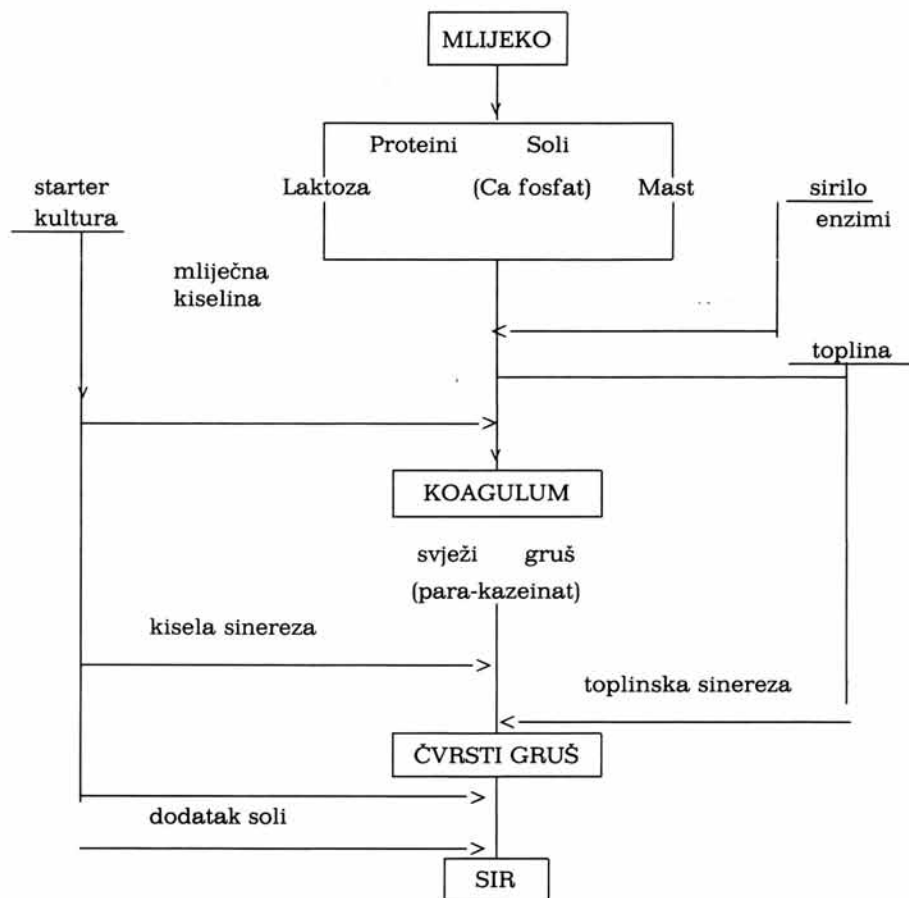
Sljedeća slika pokazuje da je osnovni proces u proizvodnji sira koagulacija, odnosno grušanje mlijeka.

Mlijeko može koagulirati na različite načine. Jedan od načina je sniženje pH-vrijednosti mlijeka do blizu izoelektrične točke kazeina. To se može postići aktivnošću bakterija koje proizvode mlječnu kiselinu ili izravnim zakišeljavanjem mlijeka ohlađenog do 0° C, zatim zagrijavanjem mlijeka do temperature okoline. Sljedeća mogućnost je, kako navode Harwalkar i sur. (1977.), dodavanje prekursora kiseline u mlijeko, pa se za primjer navodi glukono-delta-lakton (GDL). Glukono-delta-lakton u mlijeku hidrolizira u kiselinu, koja snižava pH mlijeka i uzrokuje grušanje proteina mlijeka (Harwalkar i sur., 1977.).

U proizvodnji slatkih ili sirišnih sireva za koagulaciju mlijeka enzimom (sirila) važno je da mlijeko bude »zrelo«, da ima povišenu kiselost u odnosu na svježe mlijeko. Zbog toga je kiseljenje mlijeka, prije koagulacije sirilom, također značajna i veoma osjetljiva operacija i pri procesu proizvodnje sirišnih sireva (Anon, 1989.).

O kiselosti mlijeka prije koagulacije, navodi Slanovec (1982.), ovisi kakvoća koaguluma i pojava sinereze (izdvajanje sirutke). Niža kiselost mlijeka za sirenje nepovoljno utječe na brzinu koagulacije mlijeka i na čvrstoću koaguluma. To nepovoljno djelovanje niske kiselosti mlijeka za sirenje nije moguće ispraviti dodatkom veće količine sirila (Slanovec, 1982.).

Slika 1. Proizvodnja sira (Scott, 1981.)



Međutim, i visoka kiselost mlijeka za sirenje nepovoljno djeluje na tijek proizvodnje sira. Prema navodima Slanovec (1982.) ocjeđivanje koaguluma je tako otežano, pa u siru ostaje više vode, a što je prema istom autoru nepovoljno.

Osim toga navodi Slanovec (1982.) da je optimalno djelovanje enzima (sirila) u području $\text{pH} = 4,9-5,5$, pa je za proizvodnju sira povoljno da mlijeko, prije sirenja, postigne navedenu kiselost.

U literarnim podacima (Anon, 1989.) se navodi da je za postizanje optimalnog prinosa sira, pa i njegove ujednačene kakvoće, veoma značajno da proces kiseljenja mlijeka za proizvodnju sira bude optimalan.

Zbog navedenih razloga i poteškoća u proizvodnji fermentiranih mlijeka i sireva već više godina postoji veliki, ne samo komercijalni već i tehnološki interes korištenja izravnog i kontroliranog kiseljenja mlijeka pri proizvodnji mnogih mlječnih proizvoda (Harwalkar i sur., 1977.; Anon, 1989.; Serpelloni i sur., 1990.).

Izravno kiseljenje mlijeka može se postići dodavanjem neke jestive kiseline ili dodatkom prekursora kiseline u mlijeko (kao što je glukono-delta-lakton).

Izravno kiseljenje mlijeka koristi se uglavnom za proizvodnju sireva s relativno blagom aromom, kao što su svježi sirevi (»cottage«, »mozzarella«). Sirovine sireve s izrazitom i svojstvenom aromom vrlo je teško proizvoditi izravnim kiseljenjem mlijeka (Prospekt tvrtke »Magis« 17a).

Za izravno kiseljenje mlijeka mogu se koristiti organske i anorganske kiseline (klorovodična i fosforna kiselina), ali upotreba mlječne kiseline ima prednost zbog njenog okusa.

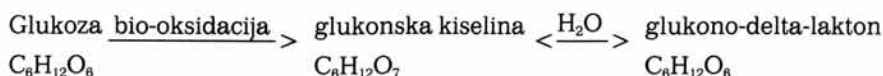
Pri proizvodnji »cottage« i »mozzarella« sira navodi se, za izravno kiseljenje mlijeka mlječnom kiselinom, postupak: dodavanje kiseline u mlijeko ili obrano mlijeko pri 5 °C do pH = 4,5—5,0; slijedi grijanje mlijeka, bez miješanja (30 do 40 °C) a tada slijedi obrada gruša na uobičajen način (Prospekt tvrtke »Magis«, a).

Prinos sira je veći pri upotrebi izravnog kiseljenja mlijeka, u usporedbi sa korištenjem starter kulture. Također se navodi (Prospekt tvrtka »Magis«, a) upotreba mlječne kiseline pri proizvodnji »imitacije sireva«, premda do sada jedino u SAD.

U zadnjih 20 godina u proizvodnji sira za izravno kiseljenje mlijeka koristi se glukono-delta-lakton (GDL) zbog njegovih specifičnih svojstava (Anon, 1989.).

Navodi se (Anon, 1989.) da GDL, kao i bakterije mlječne kiseline kiseli mlijeko postepeno. Suprotno djelovanju jestivih kiselina, GDL ne uzrokuje mikroflokulaciju kazeina i moguće ga je dodavati u mlijeko u uvjetima bilo koje temperature. Ono ne uzrokuje ni organoleptičke promjene proizvoda.

Glukono-delta-lakton je prirodni ester glukonske kiseline (Serpelloni i sur., 1990.).



Glukono-delta-lakton je prirodna tvar koja se nalazi u mnogim prirodnim plodovima: medu, grožđu, sladu i drugima: kao i njihovim prerađevinama: vinu, soku od grožđa, pivu, a nastaje kao jedan od metabolita u razgradnji glukoze u pentozno-fosfatnom ciklusu (Serpelloni i sur., 1990.).

Polazni materijal od kojeg se proizvodi glukonska kiselina je škrob koji hidrolizira do oblika D-glukoze. Aerobnom oksidativnom fermentacijom D-glukoze nastaje glukozna kiselina, a GDL se tada dobiva kristalizacijom (Anon, 1989.). Godine 1878. Boutroux je prvi otkrio i izolirao glukonsku kiselinu, a derivati glukonske kiseline korišteni su u industrijskim uvjetima sredinom 20. stoljeća (Anon, 1989.).

Prvi proizvođač GDL-a je tvrtka Roquette Frères, Lestrem iz Francuske, proizveden pod trgovačkim imenom »Lysactone« (Serpelloni i sur., 1990.).

Glukono-delta-lakton je bijeli kristaličan prah, lako topiv u vodi. U vodenoj otopini polako hidrolizira u glukonsku kiselinu dok se ne postigne ravnoteža (oko 80% glukonske kiseline i 20% GDL-a). Rezultat promjene pH ovisi o pufer kapacitetu medija i koncentraciji GDL-a (Anon, 1989.).

Uočeno je da se dodatkom iste količine GDL-a u mlijeko pH vrijednost mlijeka mijenja za istu apsolutnu vrijednost. Važno je da se pri korištenju GDL-a u proizvodnji fermentiranih proizvoda i sira mora eksperimentalno odrediti potrebna količina GDL-a, koja će osigurati kiseljenje mlijeka na način da mlječni proizvod ima tradicionalna i poznata svojstva.

Stupanj hidrolize GDL-a u glukonsku kiselinu ovisi o temperaturi, a GDL se može dodati (Anon, 1989.):

- pri temperaturi čuvanja mlijeka (4—6 °C),
- pri temperaturi hladnog zrenja mlijeka (10—14 °C)
- pri temperaturi toplog zrenja/koagulacije mlijeka (30—36 °C) i
- pri temperaturi pasterizacije.

Pri korištenju organskih ili mineralnih kiselina za kiseljenje mlijeka prije sirenja, trenutni porast kiselosti mlijeka uzrokuje djelomičnu precipitaciju (taloženje) kazeina, što nije poželjno ni u skladu s tehnologijom (Serpelloni i sur., 1990.). Suprotno tome GDL hidrolizira u glukonsku kiselinu, nakon disperzije i otapanja, bez precipitacija proteina, a nakon što se postigne potrebna kiselost oblikuje se homogeni gruša.

Kiseljenje mlijeka sa GDL-om je slično onom koje se postigne mlječno-kiselom fermentacijom, tj. djelovanjem populacije mikroorganizama, koji se nalaze u mlijeku ili su dodani u toplinom obrađeno mlijeko kao starter-kultura (Serpelloni i sur., 1990.).

U praksi, potrebna količina GDL-a za proizvodnju odabranog mlječnog proizvoda, određuje se u ovisnosti o (Serpelloni i sur., 1990.):

- početnoj pH-vrijednosti mlijeka
- toplinskom režimu koji se koristi za obradu mlijeka
- željenom trajanju kiseljenja mlijeka do pojave koagulumata
- pH-vrijednosti mlijeka prije sirenja i
- o količini proteina u mlijeku (o čemu ovisi pufer kapacitet otopina).

Tehnološka primjena GDL-a i kontrola pH vrijednosti mlijeka za sirenje

Kako je GDL aktivan pri nižim i povišenim temperaturama, koje se koriste u mljekarskoj preradi (od 4—75 °C), može se pri proizvodnji sira dodavati u mlijeko na početku toplog zrenja mlijeka (30—36 °C) kada se hidrolizira 1—2 sata. Također se može dodavati i na početku hladnog zrenja mlijeka (10—14 °C) kada se hidrolizira polagano i postiže stabilni pH mlijeka za sirenje nakon prosječno 12 sati.

GDL se može dodati i prije pasterizacije mlijeka, ako se željeni pH mlijeka za sirenje mora postići brže.

Pokusi koji su tijekom 3 godine izrađeni u nekoliko mljekara u Francuskoj, pokazali su da je koeficijent kolebanja pH-vrijednosti mlijeka za sirenje (od pH maksimalne do pH minimalne vrijednosti) upotrebom GDL-a manji za 50%, u usporedbi s onim koji se postiže upotrebom bakterija mlječne kiseline (Serpelloni i sur., 1990.).

Također je uočeno da upotrebom GDL-a srednja pH-vrijednost mlijeka za sirenja može biti optimizirana blagim smanjenjem pH-vrijednosti unutar dopuštenih granica koje su utvrđene za vrijednost pH mlijeka za sirenje pri upotrebi starter kultura. Ako je pH mlijeka za sirenje u svakoj proizvodnji podjednak, koagulacija je djelotvorno kontrolirana, kakvoća gruš je standardna, a postiže se i standardizacija ostalih faza u proizvodnji sira.

Istraživanja upotrebe GDL-a za izravno kiseljenje mlijeka, u cilju standardizacije pH mlijeka za sirenje, vršeni su pri proizvodnji »Camemberta«, »Ementalca« i sira »St. Paulin«. Kvaliteta tako dobivenih sireva bila je ista ili bolja od tradicionalno proizvedenih (Serpelloni i sur., 1990.).

Istraživanja pokazuju da se primjenom GDL-a u proizvodnji sira značajno poboljšava prinos sira, jer je moguće kontrolirati kiseljenje mlijeka.

Također i čvrstoća gruš je pri korištenju GDL-a u proizvodnji sira. Tako su istraživanja Harwalkara i sur. (1977.) pokazala da čvrstoća gruš ovisi o temperaturi pri kojoj se GDL dodaje u mlijeko. Autori su istraživali dodatak GDL-a u mlijeko i u rekonstruirano obrano mlijeko (10–30% suhe tvari). Uočeno je da je gruš bio 1,7 puta čvršći ako se GDL dodao pri 50 °C, od gruš dobivenog dodatkom GDL-a pri temperaturi od 44 °C. Isti autori su također našli da je gruš čvršći što je postignuti pH niži, a suha tvar mlijeka viša.

Korištenje GDL-a u mljekarskoj preradi, posebno u proizvodnji sira, u porastu je, jer je Komitet eksperata za aditive (»JECFA« — FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives) odobrio korištenje GDL-a (Anon, 1989.).

Međutim, još nisu utvrđene dnevne količine GDL-a koje se smiju unijeti u organizam.

U SAD je 1986. godine dozvoljeno korištenje GDL-a (Anon, 1989.), pa se oko 150.000 tona godišnje »cottage« sira proizvede izravnim kiseljenjem mlijeka, prema procesu proizvodnje koji je određen: pri 10 °C mlijeku se dodaje neka od jestivih kiselina (najčešće je to mlječna) do postizanja pH = 5,0. Tada se mlijeko grije do 32 °C te dodaje GDL i sirilo (najbolji rezultati postignuti su dodatkom 0,6% GDL-a), mlijeko koagulira za oko 60 minuta (umjesto za 4–5 sati, ako se mlijeko kiselji kulturom), a pH mlijeka padne od pH = 5,1 do pH = 4,7. Ostale operacije proizvodnje »cottage« sira iste su kao u tradicionalnoj tehnologiji, ali ovako proizveden sir je povoljniji jer:

- sir je ujednačene kakvoće i prinos sira je veći
- koagulacija mlijeka traje samo 1 sat, što omogućuje bolju organizaciju rada, a obzirom na trajanje procesa povećava se kapacitet dnevne proizvodnje i
- trajnost proizvoda (s obzirom da nema naknadnog kiseljenja) je veća (Anon, 1989.).

Isti autori navode da se GDL može vrlo uspješno koristiti u proizvodnji sira od ultrafiltracijom ugušćenog mlijeka. Dodatkom GDL-a osigurava se ujednačeno kiseljenje UF-mlijeka i kada je suha tvar UF-mlijeka visoka, odnosno kada je povećan pufer kapacitet (u odnosu na neugušćeno mlijeko), što značajno utječe na rast starter-kulture koja se koristi u tradicionalnoj proizvodnji. Također je nađeno da je GDL vrlo povoljno koristiti u proizvodnji »Fette« od UF-mlijeka, jer se kiseljenjem UF-mlijeka (u koje je dodana sol) upotrebom GDL-a može izbjeći sinereza.

Izravno kiseljenje retentata obranog mlijeka (ultrafiltracijom ugušćenog 1,75 puta) s GDL-om pri proizvodnji svježeg mekanog sira tipa »Zagrebački svjež sir«, istražila je Kršev (1991.). Autor navodi da su najpovoljniji rezultati postignuti kada je u retentat obranog mlijeka dodavana mlječna kiselina (50%-tna) pri 12° C do postizanja pH = 5,0. Zatim se retentat dogrije do 24° C i dodaje se GDL i mala količina sirila. Retentat koagulira nakon 60 minuta i pH oko 4,7. Dodatak 0,6% GDL-a ocijenjen je kao najpovoljnija količina za proizvodnju navedenog sira. Pokusni uzorci svježeg »Zagrebačkog sira« bili su ujednačene kakvoće, veće trajnosti, a utvrđen je veći prinos, u usporedbi s tradicionalno proizvedenim sirom (Kršev, 1991.).

Nakon niza pokusa u industrijskoj proizvodnji sira kao što su »Ementaler«, »St. Paulin« i »Camembert«, uočeno je da je povoljno GDL koristiti uz starter kulturu, odnosno povoljnije GDL i kulturu dodavati istovremeno u kašu za sirenje (Anon, 1989.).

Kiseljenje mlijeka u kadi je bilo ujednačeno (pH je kolebao za 50% manje nego kada je korištena samo kultura za kiseljenje mlijeka), kakvoća proizvedenih sireva također, a i prinos sira je u većini eksperimenata bio povećan (Anon, 1989.).

Literatura

- ANON (1989): Glucano Delta Lactone in cheesemaking, **European Dairy Magazine**, 2. juni, 61—65.
- HARWALKAR, V. R., KALAB, M., EMMOUS, D. B. (1977): Cels prepared by adding D-glucono-d-lactone to milk at high temperature, **Milchwissenschaft**, 32 (7) 400—402.
- KRŠEV, LJ. (1986): Razvoj proizvodnje svježeg sira od obranog mlijeka, **Mljekarstvo** 36 (1) 12—15.
- KRŠEV, LJ., MAHNET, S., NIKETIĆ, G. (1990): Izravno kiseljenje mlijeka u proizvodnji svježeg sira. Savjetovanje »Aditivi u tehnologiji mlijeka«, **Prehrambena tehnologija**, 1, (1—2), 35.
- KRŠEV, LJ. (1991): Production of fresh cheese by direct acidification, 8 Th. World Congress of Food Science and Technology, Abstract Po49, page 173, Toronto, Canada.
- Prospekt tvrtke »Magis«, Lactic acid in dairy products, Application Information. (a)
- Prospekt tvrtke »Magis«, Production of cottage cheese by direct acidification, Application Information (b).
- SERPELLONI M., LEFEVRE P., DUSAVTOIS C. (1990): Glucono-delta-lactone in milk ripening, **Dairy Industries International** 55 (2) 35—39.
- SCOTT, R. (1981): Cheesemaking practice, Applied Science Publishers, London.
- SLANOVEC, T. (1982): Sirarstvo, ČZP Kmečki glas, Ljubljana.

Adrese autora — Authors' addresses

Prof. dr. Ljerk Kršev
»Dukat« — Mljekara Zagreb
M. Cavića 9, Zagreb
Dr. Ljubica Tratnik
Prehrambeno-biotehnoški fakultet
Pierottijeva 6, Zagreb

Primljeno — Received

1. 6. 1992.